

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

47/68 (C) Derwent

AN - 1993-383118 [48]

XA - C1993-170195

TI - Prepn. of **polyurethane foams** for use as car trim - by reacting poly:ol(s) and poly:isocyanate(s) in presence of water with the addn. of poly:alkylene oxide (aryl)alkyl ether cpd.

DC - A25 A95

AW - ARYLALKYL ARALKYL

PA - (DAII ) DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD

NP - 1

NC - 1

PN - JP05287047 A 19931102 DW1993-48 C08G-018/66 7p \*

AP: 1992JP-0115324 19920407

PR - 1992JP-0115324 19920407

AB - JP05287047 A

- Prepn. comprises reacting (a) polyols having active hydrogens of 2 or more and (b) cpds. having isocyanate gps. of 2 or more, in presence of water. 3-5 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the polyol) of cpds. of formula  $AO-(B)n-H$  (I) is added into the reaction mixt. A = alkyl, aryl, aralkyl; R1, R2 = H, -CH3, -C2H5; B = -(CHR1-CHR2-O)-(II); n = 2-15.
- In (I) is obtd. by reacting monools e.g. methanol, ethanol, propanol, phenol, nonylphenol or benzylphenol and ethyleneoxide and propyleneoxide. The polyol includes random polymers or block copolymers obtd. from (i) polyols and (ii) (EO) and (PO). The polyisocyanate includes phenylenediisocyanate or diphenylmethane diisocyanate.
  - The reaction mixt. may contain foaming agents, catalysts, foam stabilisers, pigments, stabilisers or flame retardants. The catalysts include triethylenediamine, dimethylethanolamine, N-methylmorpholine or dibutyltin dilaurate. The content of foaming agents ranges 3-7 pts.wt. based on 100 pts.wt. of hydroxy gps..
  - USE/AVANTAGE - Soft polyurethane foam having lowered hardness is obtd. without using Freon gas. The foam is esp. used for car trim.
  - In an example, 100 pts.wt. of polyetherpolyol, 5 pts.wt. of water, 1.4 pts.wt. of foam stabiliser, 0.1 pt.wt. of stannous octoate, 0.09 pt.wt. of triethylenediamine and 3 pts.wt. of polyethermonool obtd. from monovalent alcohol, ethyleneoxide (EO) and propyleneoxide (PO) were reacted to give mixt. (A). The mixt. (A) and tolylenediisocyanate were mixed and poured into a mould. The mould was heated at 150 deg.C. for 8 minutes to give a polyurethane foam. (Dwg.0/0)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-287047

(43) 公開日 平成5年(1993)11月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/66	N E T	8620-4 J		
18/48	N E A	8620-4 J		
C 0 8 J 9/02	C F F	8927-4 F		
// C 0 8 L 75:04				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-115324

(22) 出願日 平成4年(1992)4月7日

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 小森 正博

京都市伏見区葭島金井戸町17-2

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームの製造法

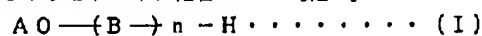
(57) 【要約】

【目的】 フロンガスを使用せずに、良質の軟質ポリウレタンフォームを生産すること。

【構成】 活性水素を2個以上有するポリヒドロキシ化合\*

\*物と少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネートと水とを反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するに当たり、一般式 (I)

【化1】



式中、Aはアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

Bは、 $\left( \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{R1} \quad \text{R2} \end{array} \right)$ を示す。

R1及びR2は、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、かつR1及びR2は同時に水素原子ではないものとする。nは2~15の整数である。

で示されるポリエーテルモノオールを、ポリヒドロキシ化合物100重量部に対して3~5重量部使用して軟質ポリウレタンフォームを作る。

【効果】 フロンガスを使用せずに、同ガスを使用した在来品と同等の優れた軟質フォームが得られる。

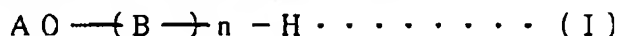
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性水素を2個以上有するポリヒドロキシ化合物と少なくとも2個のイソシアネート基を有する\*

\*ポリイソシアネートと水とを反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するに当たり、一般式(I)



式中、Aはアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

Bは、( CH - CH - O )を示す。



R1及びR2は、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、かつR1及びR2は同時に水素原子ではないものとする。nは2～15の整数である。

で示されるポリエーテルモノオールを、ポリヒドロキシ化合物100重量部に対して3～5重量部使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリウレタンフォームの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

(1) 背景技術

軟質ポリウレタンフォームは一般に優れた弾性を有しているため、家具や自動車等のクッション、及び背当て材として幅広く使用されている。特に自動車においては目的に応じて異なった硬度のフォームが併用されており、例えばクッション用には高硬度フォームが、背当て用には低硬度フォームが使用されている。このような従来のポリウレタンフォームの製造においては、低硬度化のための発泡剤として、フロン（クロロフルオロカーボン；CFC）を使用する方法が最も有効な手段であり、更に必要に応じて、NCO/OHインデックスを低くして発泡させる技術や二官能ポリオールをポリヒドロキシ化合物の一部として使用する技術等が組み合わされて利用されている。

【0003】しかし従来から低硬度ウレタンフォームの製造に利用されているフロンガスは、大気上層へ拡散してオゾン層の破壊を惹きおこし、地球環境に悪影響をもたらす恐れがある。そこで国連環境計画等で工業用及び民生用フロンガスの全廃及びそれまでの使用規制措置が検討実施されており、紀元2000年の全廃期限ですら早期化しようとする機運があるが、未だ満足な代替技術は見

つかっていない。

【0004】(2) 従来技術の問題点

本発明の主題である軟質ウレタンフォームの製造においても、発泡剤として水単独で使用了場合には、水とイソシアネートの反応により尿素結合が形成されるため添加量を上げてても顕著な硬度低下は望めなかった。

【0005】また、二官能ポリオールを使用する場合には、ポリヒドロキシ化合物100重量部に対して前者を約20重量部以上使用しなければ低硬度化を達成できず、さりとて、さらに添加部数を上げると圧縮歪が劣化し、クッション材としては致命的な問題点を生じてしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、発泡剤としてフロンガスを使用せず水単独で、低硬度の軟質ポリウレタンフォームを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

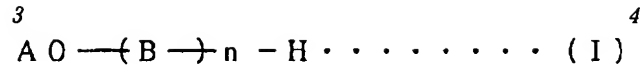
(1) 発明の概念

本発明者は上記課題の解決を目指して研究を進めた結果、特定のポリエーテルモノオールを選択することにより、二官能性ポリヒドロキシ化合物に対し比較的少量の添加で物性の優れた軟質ポリウレタンフォームが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0008】(2) 発明の概要

以上の知見に基づき、本発明は、活性水素を2個以上有するポリヒドロキシ化合物と少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネートと水とを反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するに当たり、一般式(I)

【化2】



式中、Aはアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

Bは、 $\left( \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{R1} \quad \text{R2} \end{array} \right)$ を示す。

R1及びR2は、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、かつR1及びR2は同時に水素原子ではないものとする。nは2～15の整数である。

で示されるポリエーテルモノオールを、ポリヒドロキシ化合物100重量部に対して3～5重量部使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造法を要旨とする。以下、発明を構成する諸条件及び関連事項につき分説する。

#### 【0009】(3) ポリエーテルモノオール

本発明に使用するポリエーテルモノオールは、一価アルコールのアルキレンオキシド付加誘導体であって、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、フェノール、ノニルフェノール、ベンジルフェノール等の一価アルコール（フェノールを含む）にエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを一種又は二種以上付加重合させて得られたものである。

【0010】ここにアルキレンオキシドの付加数は発明目的の成否に関連しており、付加モル数が2より少ない場合には、低硬度化はできるものの、歪物性が極端に劣化してしまう。また逆に、付加モル数が15を超える場合には顕著な低硬度化を期待できず密度が高くなってしまったり、歪物性が劣化したりする。従って付加モル数としてはアルコール1モルに対し、2～15モルの範囲で付加させるのが好ましい。

【0011】以上のポリエーテルモノオールの使用量がポリヒドロキシ化合物100重量部（以下“部”という）に対して3部より少ないと顕著な硬度低下は認められず、また5部を超えると歪物性等、他のフォーム物性を著しく劣化させてしまう。従って、3～5部の範囲で使用することが好ましい。

#### 【0012】(4) ポリヒドロキシ化合物

本発明に使用するポリヒドロキシ化合物は、軟質ポリウレタンフォームに広く使用されているポリエーテルポリオールであり、特に限定されるものではない。例えばグ

リセリン、トリメチロールプロパン等の化合物にエチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドをランダム又はブロック状に付加せしめて得られるものであって、水酸基価40～70mg KOH/gのポリエーテルポリオールが好適に利用されうる。

#### 【0013】(5) ポリイソシアネート

本発明で使用するポリイソシアネートとしては、軟質ポリウレタンフォームに広く使用されている例えばトリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等を例示できるが、勿論例示のもののみには限定されない。

#### 【0014】(6) 発泡剤

本発明で使用する発泡剤は水である。その使用量は任意であり、特に上記ポリヒドロキシ化合物100部に対して3～7部の範囲が好ましい。

#### 【0015】(7) 触媒

本発明に使用する触媒としては、例えばトリエチレンジアミン及びその酢酸塩、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン等のアミン系触媒及びスタナスオクトエート、ジブチルチンジウラレート等の錫系触媒が挙げられる。

#### 【0016】(8) 気泡安定剤などその他の添加剤

本発明の実施に際しては、必要に応じ、整泡剤、着色剤、難燃剤、安定剤等各種添加剤が目的に応じて使用される。

#### 【0017】(9) 成形法

本発明方法による発泡は、公知の方法に従って行なわれる。実験室的な一例を示すと、トリレンジイソシアネート以外の各原料を紙コップ中で混合したものに、トリレンジイソシアネートを加え、素早く5～10秒間混合した後、所望の形状の型内に注ぎ、加熱硬化せしめてフォーム体を得ることができる。しかし工業的には、混合手段

として低圧式または高圧式混合吐出機を用い製造するのがよい。

【0018】

【作用】本発明は、特定のポリエーテルモノオールを特定範囲量で、ポリヒドロキシ化合物と併用したことにより水単独で、JIS K-6401に従う硬度が約20%以上低い軟質ポリウレタンフォームの生産が可能となり、かつ外観や他のフォーム物性も良好である。

【0019】

【実施例】以下、実施例、比較例及び参考例を掲げて本\*10

\*発明の実施態様及び効果をより具体的に説明するが、記述は発明の内包・外延を定めるものではない。

【0020】[ポリエーテルモノオール] 実施例及び比較例において使用したポリエーテルモノオール(a)～(f)は、一価のアルコールを出発物質として、公知の方法により、エチレンオキサイド(EO)及び/又はプロピレンオキサイド(PO)を付加させて製造した。それらを表1に示す。

【0021】

【表1】

ポリエーテルモノオールの種類	出発物質	アルキレンオキサイド；( )内は出発物質1モルに対する付加モル数を示す
(a)	メタノール	PO (5)
(b)	エタノール	EO (2) + PO (2)
(c)	n-ブタノール	PO (3)
(d)	フェノール	PO (7)
(e)	n-ブタノール	PO (7)
(f)	n-ブタノール	PO (18)

【0022】実施例-1

ポリエーテルポリオール(水酸基価56)100部、水5部、シリコーン整泡剤L-5740M(日本ユニカー株式会社製)1.4部、スタナスオクトエート0.1部、トリエレンジアミン0.09部及びポリエーテルモノオール3部を容量1Lの紙コップに採り、30秒間攪拌した後、TDI-80(2, 4-トリレンジイソシアネート: 2, 6-トリレンジイソシアネート=8:2)の混合物をNCO/OHインデックスが100となるように加えて5秒間攪拌した後、予め型温40℃に設定された、縦400mm×横400mm×高さ50mmのアルミ製モールドに素早く注入し、フォーム化した後、このモールドを150℃に設定したオープンに入れ、約8分間加熱、硬化させた。結果を表2に示す。

【0023】得られたフォームは表2が示す如く、参考例-1のもの即ちフロンを使用したフォームと同等に低硬化できるのみならず、表3に示す如く、比較例-1のものに比べて著しく低硬度であった。

【0024】実施例-2

実施例-1のポリエーテルモノオール(a)3部をポリエーテルモノオール(b)4部に変更した以外は、全て実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表2に示す。得られたフォームは低硬度であった。

【0025】実施例-3

実施例-1のポリエーテルモノオール(a)3部をポリエーテルモノオール(c)4部に変更した以外は、全て実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表2に示す。得られたフォームは低硬度であった。

【0026】実施例-4

実施例-1のポリエーテルモノオール(a)3部をポリエーテルモノオール(d)4部に変更した以外は、全て実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表2に示す。得られたフォームは、低硬度であった。

【0027】実施例-5

実施例-1のポリエーテル(a)3部をポリエーテルモノオール(e)3部に変更した以外は、全部実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表2に示す。得られたフォームは、低硬度であった。

【0028】参考例-1

実施例-1のポリエーテルモノオール(a)3部をトリクロロフルオロメタン4部に変更した以外は、全て実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

例 物 性	実施例					参考例 1
	1	2	3	4	5	
密 度 ( $\text{kg}/\text{cm}^3$ )	32.2	32.5	31.4	32.4	31.6	31.2
硬 度 ( $\text{kg}/314\text{cm}^2$ )	8.6	8.8	8.5	9.2	9.7	8.9
反発弾性 (%)	40	42	41	40	41	42
永久歪 (%)	12.0	10.9	11.5	10.8	10.6	10.4
引裂強度 ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	0.92	0.90	0.91	0.92	0.93	0.94
引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	1.52	1.45	1.43	1.47	1.51	1.48
伸び率 (%)	176	168	178	174	176	183
外 観	良 好	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左

## 【0030】比較例-1

実施例-1のポリエーテルモノオール(a) 3部を0部に変更した以外は全て実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表3に示す。

## 【0031】比較例-2

実施例-1のポリエーテル(a) 3部をイソブタノール4部に変更した以外は、全て実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表3に示す。表3に示した通り、低硬度であるが永久歪が非常に悪くなった。

## 【0032】比較例-3

実施例-3のポリエーテルモノオール(c) 4部を2部に変更した以外は全部実施例-3と同じ方法で成型した。結果を表3に示す。

## 【0033】比較例-4

実施例-1のポリエーテルモノオール(a) 3部を8部に変更した以外は全部実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表3に示す。表3から明らかな如く、添加量が多すぎると、低硬度はできても歪物性が許容できないレベルまで劣化してしまう。

## 【0034】比較例-5

実施例-1のポリエーテルモノオール(a) 3部をポリエーテルモノオール(f) 3部に変更した以外は全て実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表3に示す。

## 【0035】

【表3】

例 物 性	比較例				
	1	2	3	4	5
密 度 ( $\text{kg}/\text{cm}^3$ )	33.0	31.8	32.8	31.3	33.2
硬 度 ( $\text{kg}/314\text{cm}^2$ )	13.0	8.3	11.1	8.2	12.0
反発弾性(%)	42	39	43	39	40
永久歪(%)	10.1	22.4	10.4	20.9	10.2
引裂強度 ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	0.97	0.87	0.96	0.84	0.92
引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	1.54	1.40	1.55	1.42	1.48
伸び率(%)	172	174	170	168	175
外 観	良 好	同 左	同 左	同 左	同 左

## 【0036】実施例-6

ポリエーテルポリオール（水酸基価56）100部、水4部、シリコーン製泡剤（SH192（東レダウコーニング株式会社製）1.2部、スタナスオクトエート0.2部、トリエチレンジアミン0.3部及びポリエーテルモノオール(c) 3部を容量1Lの紙コップに採り、30秒間攪拌した後、トリレンジイソシアネート（TDI-80（前出））をNCO/OHインデックスが100となるように加えて5秒間攪拌した後、ポリビニル袋を内側に敷いた縦250mm×横250mm×高さ250mmの木箱中に素早く注入し、フリー発泡させた後、この発泡体を80℃に設定しオープンに置いて約10分間加熱、硬化させた。結果を表4に示す。

【0037】得られたフォームは、参考例-2のもの、

即ち、フロンを使用したフォームと同等に低硬度で、比較例-6のものに比べて著しく低硬度であった。

## 【0038】比較例-6

実施例-6のポリエーテルモノオール(c) 3部を0部に変更した以外は全て実施例-6と同じ方法で成型した。結果を表4に示す。

## 【0039】参考例-2

実施例-6のポリエーテルモノオール(c) 3部をトリクロロモノフルオロメタン3部に変更した以外全て実施例-1と同じ方法で成型した。結果を表4に示す。

## 【0040】

【表4】



物性 \ 例	実施例 6	比較例 6	参考例 2
コア密度 (Kg/m <sup>3</sup> )	24.5	25.2	22.8
硬度 (kg/314cm <sup>2</sup> )	12.8	15.8	13.0
反発弾性(%)	34	35	35
永久歪(%)	3.7	3.3	3.2

【0041】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明はフロンを使用しないで、かつ少量のポリエーテルモノオールを使

用するだけで品質の優れた低硬度ポリウレタンフォームを製造する方法を提供し得たことにより、産業界のみならず、環境保全にも寄与する。